

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

**(51) Int. Cl.**  
**H01M 10/36**

**(11) 공개번호**  
**(43) 공개일자**

**10-2001-0038935**  
**2001년05월15일**

<b>(21) 출원번호</b>	10-1999-0047119
<b>(22) 출원일자</b>	1999년10월28일
<b>(71) 출원인</b>	에스케이씨 주식회사, 장용균 대한민국 440-840 경기 수원시 장안구 정자1동 633번지
<b>(72) 발명자</b>	노권선 대한민국 330-210 충청남도천안시두정동극동늘푸른아파트112동104호 이존하 대한민국 330-210 충청남도천안시두정동극동늘푸른아파트105동1604호 임동준 대한민국 330-090 충청남도천안시쌍용동쌍용모란아파트1동1101호
<b>(74) 대리인</b>	이영필 권석흠 이상용
<b>(77) 심사청구</b>	없음
<b>(54) 출원명</b>	리튬 이온 폴리머 2차 전지의 제조방법

**요약**

본 발명은 전극 활물질, 결합제 및 용매를 포함하는 전극 활물질 형성용 조성물을 이용하여 전극 집전체상에 코팅하여 캐소드와 애노드를 각각 형성하는 단계; 고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 세퍼레이타 형성용 조성물을 이용하여 상기 애노드의 양 면에 세퍼레이타를 형성하는 단계; 상기 세퍼레이타상에, 상기 캐소드를 배치하여 밀착시켜 전지 구조체를 형성하는 단계; 상기 전지 구조체를 일체화시킨 다음, 진공, 20 내지 60℃의 조건하에서 건조하는 단계; 및 상기 결과물에 전해액을 함습시키는 단계를 포함하며, 상기 세퍼레이타 형성용 조성물의 고분자 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고, 상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지의 제조방법을 개시한다. 본 발명에 따르면, 유기용매를 이용한 가소제 추출, 제거공정이 불필요하게 되므로 전지 제조비용 및 시간이 절감된다. 또한, 전극 및 세퍼레이타내에 균일한 기공이 형성되고 기공도 특성이 우수할 뿐만 아니라 세퍼레이타와 전극간의 접착력이 우수하여 고율 특성, 수명 특성, 저온 특성 등이 우수하다.

**대표도**

도1

명세서

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 실시예 1-4 및 비교예 1에 따른 리튬 이온 폴리머 2차전지의 고율 특성을 나타낸 도면이고,

도 2a 내지 도 2d는 본 발명의 실시예 3-4 및 비교예 1-2에 따라 제조된 세퍼레이타의 주사현미경 사진들이고,

도 3은 본 발명의 실시예 3-4 및 비교예 2-3에 따른 리튬 2차 전지에 있어서, 방전전류속도에 따른 정규방전용량 변화를 나타낸 도면이고,

도 4는 본 발명의 실시예 3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차전지에 있어서, 23, -10, -20℃에서 전지 용량에 따른 전압 변화를 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 실시예 3-4 및 비교예 3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차전지에 있어서, 싸이클 횟수에 따른 용량 변화를 나타낸 도면이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 유기용매를 이용한 가소제 추출공정을 거치지 않아서 제조공정이 단순화된 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법에 관한 것이다.

리튬 2차전지는 전해질의 종류에 따라서 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와 고체형 고분자 전해질을 사용하는 리튬 이온 폴리머 전지로 나눌 수 있다.

리튬 이온 전지는 1991년 소니사가 상업화에 성공하였으며, 리튬 이온 폴리머 전지는 1995년 벨 커뮤니케이션 리서치사(Bell Communication Research Inc.)에서 처음으로 개발한 이래 이를 상업화하려는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다. 최근 상업화되어 있는 리튬 이온 폴리머 전지의 경우는, 고분자 전해질로서 비수계 전해액을 흡수하여 이온전도도 특성이 우수한 폴리비닐리덴플루오라이드계 수지를 사용한다.

한편, 리튬 이온 폴리머 전지를 제조함에 있어서, 전극과 고분자 전해질 제조시 중간 접착력이 불량하면 전지 내부의 저항이 증가하게 되어 전지의 성능이 크게 저하된다. 따라서 리튬 이온 폴리머 전지의 특성을 개선시키기 위해서는 전극과 고분자 전해질의 중간 접착력을 향상시키는 것이 선행과제이다.

이에 벨 커뮤니케이션 리서치사는, 층간의 접착력을 향상시키기 위하여 전극의 결합제와 고분자 전해질의 고분자 수지로서 헥사플루오로프로필렌(HFP) 단위체의 함량이 25%인 비닐리덴플루오라이드(PVDF)-헥사플루오로프로필렌(HFP) 코폴리머를 사용하고, 이와 아울러 개별적으로 제조된 전극과 고분자 전해질을 100℃ 이상의 온도에서 라미네이션하여 밀착시키는 방법을 제안하였다. 그리고 전극과 고분자 전해질내에 기공을 형성하기 위한 가소제로는 프탈산 디부틸(DBP)을 이용하였으며, 이와 같은 DBP는 에테르, 메탄올 등과 같은 유기용매를 이용하여 추출하는 과정을 수차례 반복함으로써 제거하는 것이 통상적이다.

그런데, 이와 같이 유기용매를 이용하여 가소제를 추출, 제거하게 되면 가소제 추출 작업에 많은 시간이 소요되어 전지의 생산성을 저하시킬 뿐만 아니라, 가소제 추출에 사용되는 용매와 가소제 추출 장비로 인하여 제조단가가 상승되며 사용된 용매를 회수하는 시스템이 반드시 필요하다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 유기용매를 이용한 가소제 추출공정이 불필요한 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 조성물 및 세퍼레이타 형성용 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 유기용매를 이용한 가소제 추출공정을 생략할 수 있어서 제조비용과 시간이 절감될 뿐만 아니라 수명, 고율 및 저온 특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 2차전지를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 전극 활물질, 가소제, 결합제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물에 있어서,

상기 결합제가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물을 제공한다.

상기 전극 활물질 형성용 조성물은 도전제를 더 포함하기도 한다. 그리고 상기 비고리 카보네이트 물질은 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 프로필렌 글리콜 유도체는 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 세퍼레이타 형성용 조성물에 있어서,

상기 고분자 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 용매가 아세톤인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 세퍼레이타 형성용 조성물에 의하여 이루어진다.

본 발명의 세번째 기술적 과제는 전극 활물질, 결합제 및 용매를 포함하는 전극 활물질 형성용 조성물을 이용하여 전극 집전체상에 코팅하여 캐소드와 애노드를 각각 형성하는 단계;

(b) 고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 세퍼레이타 형성용 조성물을 이용하여 상기 애노드의 양 면에 세퍼레이타를 형성하는 단계;

(c) 상기 세퍼레이타상에, 상기 캐소드를 배치하여 밀착시켜 전지 구조체를 형성하는 단계;

(d) 상기 전지 구조체를 일체화시킨 다음, 진공, 20 내지 60℃의 조건하에서 건조하는 단계; 및

(e) 상기 결과물에 전해액을 함습시키는 단계를 포함하며,

상기 세퍼레이타 형성용 조성물의 고분자 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 100 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법에 의하여 이루어진다.

본 발명에서는 전극 활물질 형성용 조성물 및/또는 세퍼레이타 형성용 조성물의 가소제로서 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하고, 이를 20 내지 60℃의 온도, 760 내지  $10^{-6}$  torr의 진공 조건에서 증발시켜 제거하는 것을 그 특징으로 한다. 이 때 상기 가소제는 발화점(flash point)이 60℃ 이하인 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 조건을 만족하는 가소제의 구체적인 예로는 비점이 146.1℃이고, 발화점이 45.6℃인 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 비점이 127℃이고, 발화점이 31℃인 디에틸 카보네이트가 있다. 만약 가소제의 비점이 160℃를 초과하거나 발화점이 60℃를 초과하는 경우에는 20 내지 60℃의 진공 조건하에서 제거하기가 어려워져 제거효율을 높이기 위해서는 건조온도를 60℃ 이상으로 올려야 하고 진공도를 높여야 하므로 바람직하지 못하다.

또한, 본 발명의 가소제는 전극 활물질 형성용 조성물의 결합제와 세퍼레이타 형성용 조성물의 고분자 수지로 사용되는 고분자를 용해시키지 않거나 부분적으로만 용해시키는 특성을 가지고 있는 것이 보다 바람직하다. 여기에서 상기 고분자에 대한 부분적인 용해도 특성은 퍼센트 스웰링(percent swelling) 수치로 표시가능하며, 퍼센트 스웰링 수치는 다음과 같은 방법에 따라 얻어진다.

즉, 폴리비닐리덴플루오라이드 또는 비닐리덴플루오라이드-헥사프로필렌 코고분자로 된 필름을 상온에서 가소제에 소정시간동안 함침시킨다. 그 후, 가소제를 머금고 있는 고분자 필름의 중량을 측정하고, 이를 가소제에 함침시키기 이전의 고분자 필름 중량에 대한 비로 나타낸 것이 퍼센트 스웰링 수치이다.

예를 들어, 94:6 VdF-HFP 코폴리머 필름을 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 약 30일동안 함침한 경우는, 상온에서 PGMEA의 퍼센트 스웰링값이 55% 이하를 나타낸다. 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 필름을 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 약 30일동안 함침한 경우는, 상온에서 PGMEA의 퍼센트 스웰링값이 14% 이하이다.

이하, 본 발명의 전극 활물질 형성용 조성물과 이를 이용하여 전극을 제조하는 방법을 살펴보기로 한다.

본 발명의 전극 활물질 형성용 조성물은 전극 활물질, 가소제, 결합제 및 용매로 이루어진다. 이 때 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물을 사용한다. 만약 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머에서 HFP 함량이 8중량% 이상인 VdF:HFP 코폴리머를 사용하는 경우에는 이 코폴리머가 60℃의 온도에서 전해액에 일부 용해되기 때문에 전지의 특성이 제대로 발현되지 못하는 문제점이 있다.

상기 전극 활물질 형성용 조성물에서 결합제의 함량은 1 내지 10중량부인 것이 바람직하다. 그리고 가소제로는 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질, 프로필렌 글리콜 유도체 또는 그 혼합물을 사용하고, 그 함량은 1 내지 250중량부를 사용한다.

본 발명의 전극 활물질은 캐소드의 경우에는  $\text{LiCoO}_2$  등의 리튬 복합 산화물, 애노드의 경우는 카본, 그래파이트 등의 물질이 사용되며, 그 함량은 88 내지 96중량부이다. 그리고 도전체로는 카본 블랙 등이 사용된다. 여기에서 상기 전극 활물질 조성물에 도전체를 추가하는 경우, 도전체의 함량은 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.

상기 용매로는 전극 활물질 형성용 조성물의 구성성분들을 용해시킬 수 있는 아세톤 또는 N-메틸피롤리돈을 사용한다. 그 함량은 30 내지 170 중량부이다.

상술한 전극 활물질 형성용 조성물을 이용하여 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다.

상기한 바와 같은 전극 활물질 조성물을 전극 집전체 상에 직접적으로 코팅 및 건조하거나 또는 전극 활물질 형성용 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 것을 전극 집전체상에 라미네이션하여 캐소드 및 애노드를 형성한다.

여기에서 지지체로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 마일라 필름 등을 이용한다.

상기 전극 집전체로는 캐소드의 경우에는 알루미늄 익스팬디드 메탈, 알루미늄 편치드 메탈 또는 알루미늄 박막을 이용하며, 애노드의 경우에는 구리 익스팬디드 메탈, 구리 편치드 메탈 또는 구리 박막을 이용한다.

이하, 본 발명의 세퍼레이타 조성물과 이를 이용하여 세퍼레이타를 제조하는 방법을 살펴보기로 한다.

본 발명의 세퍼레이타 조성물은 고분자 수지, 충전제, 용매 및 가소제로 구성된다. 여기에서 고분자 수지는 상술한 전극 활물질 형성용 조성물의 결합제와 마찬가지로의 물질을 사용하고, 그 함량은 4 내지 50중량부이다. 그리고 가소제도 전극의 경우와 동일한 물질을 사용하며, 그 함량은 20 내지 300중량부이다.

상기 충전제는 세퍼레이타의 기계적 강도를 향상시켜 주는 역할을 하며, 이러한 역할을 하는 물질의 구체적인 예로는 실리카, 카올린, 합성제올라이트 등이 있다. 이 충전제의 함량은 1 내지 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 용매로는 세퍼레이타 형성용 조성물의 구성성분을 용해시킬 수 있고, 비점이 160℃ 이하인 것으로서 아세톤을 사용한다. 그리고 용매의 함량은 52 내지 700중량부를 사용한다.

상술한 세퍼레이타 형성용 조성물을 이용하여 세퍼레이타를 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 고분자 수지, 충전제 및 가소제의 혼합물에 아세톤을 부가 및 혼합하여 세퍼레이타 형성용 조성물을 준비한다. 이 조성물을 이용하여 코팅하고자 하는 기재에 세퍼레이타층을 형성한다. 이 때 세퍼레이타층은 상술한 전극판의 경우와 마찬가지로 기재상에 세퍼레이타 형성용 조성물을 직접적으로 코팅 및 건조하여 형성된 것이거나, 별도의 지지체상에 세퍼레이타 형성용 조성물을 캐스팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리시켜 형성된 것이다.

이하, 본 발명에 따른 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법을 설명하기로 한다.

먼저, 전극 활물질, 결합제 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 이용하여 전극 집전체상에 코팅하여 캐소드와 애노드를 각각 형성한다. 그리고 나서 원하는 크기대로 캐소드와 애노드를 절단한다.

상기 결합제 및 용매로는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하다. 그런데, 전극의 결합제를 세퍼레이타의 고분자 수지로 사용되는 것과 동일한 물질을 사용하여 일체화시키면 전지의 수명 성능이 보다 더 우수하다. 상기 용매의 구체적인 예로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 디메틸포름아미드 등이 있다.

상기 전극 형성용 조성물은 도전제 및/또는 가소제를 더 포함하기도 한다. 이 때 가소제로는 세퍼레이타 경우와 마찬가지로 비점이 70 내지 160 °C인 비고리 카보네이트계 물질, 프로필렌 글리콜 유도체 또는 그 혼합물을 사용한다.

그런데, 본 발명에서는 전극 제조시 가소제를 부가하지 않아도 무방한데, 이와 같은 경우에는 전극 활물질의 상대적인 함량비를 높일 수 있게 되어 전지의 에너지 밀도면에서 유리하다.

전극의 제조과정과 별도로, 고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 세퍼레이타 형성용 조성물을 이용하여 상기 애노드의 양 면에 세퍼레이타를 형성한다. 이 때 세퍼레이타는 애노드의 양 면에 세퍼레이타 형성용 조성물을 직접적으로 코팅 및 건조하여 형성하는 것도 가능하고, 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조하여 얻어진 것을 라미네이션하여 얻는 것도 가능하다.

이와 같이 얻어진 세퍼레이타는 롤(roll) 상태로 와인딩하여 보관가능하다. 본 발명의 세퍼레이타는 롤 상태로 와인딩하여 대기중에서 보관하더라도 세퍼레이타의 조성이 거의 변화되지 않는다.

상기 세퍼레이타상에, 적절한 크기로 절단된 캐소드를 배치하여 밀착시킨 다음, 열 및 압력을 가하여 전극과 세퍼레이타가 일체화된 전지 구조체를 형성한다.

그 후, 상기 결과물을 진공, 20 내지 60°C의 조건하에서 건조하여 전지내의 용매와 가소제를 제거한다. 여기에서 진공압력은 760 내지  $10^{-5}$  torr 이하인 것이 바람직하다. 진공 건조시 온도가 20°C 미만인 경우에는 가소제를 완전히 제거하기가 어렵고 60°C를 초과하는 경우에는 전지의 수명 성능이 저하되는 문제점이 있다.

이어서, 상기 결과물에 전해액을 주입함으로써 리튬 이온 폴리머 2차전지가 완성된다.

여기에서 전해액은 유기용매와 리튬염으로 구성되는데, 유기용매로는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate: PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone), 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate: DMC), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate: MEC) 및 디에틸카보네이트(diethylcarbonate: DEC), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(polyethyleneglycol dimethylether)중에서 선택된 적어도 1종의 용매를 사용한다. 그리고 용매의 함량은 리튬 이온 폴리머 2차 전지에서 사용하는 통상적인 수준이다.

리튬염으로는 유기용매중에서 해리되어 리튬 이온을 내는 리튬 화합물이라면 특별히 제한되지는 않으며, 그 구체적인 예로서 과염소산 리튬(lithium perchlorate,  $\text{LiClO}_4$ ), 사불화붕산 리튬(lithium tetrafluoroborate,  $\text{LiBF}_4$ ), 육불화인산 리튬(lithium hexafluorophosphate,  $\text{LiPF}_6$ ), 삼불화메탄술포산 리튬(lithium trifluoromethanesulfonate,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(lithium bistrifluoromethanesulfonylamide,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용하고 그 함량은 리튬 이온 폴리머 2차 전지에서 사용하는 통상적인 수준이다. 이러한 무기염을 함유하는 유기전해액이 전지 구조체안에 투입되면 전류의 방향에 따라 리튬 이온을 이동시키는 경로로서 작용하게 된다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1

94:6 VdF:HFP 코폴리머(Solvay 20615) 6.2g을 N-메틸피롤리돈 75g과 혼합하였다. 여기에 MCMB 25-28(Osaka사) 93.8g를 부가하고 나서 이를 충분히 혼합하여 애노드 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 애노드 활물질 슬러리를 다이 코터를 이용하여 구리 박막위에 양면 코팅하고 건조한 다음, 압착하여 두께 190 $\mu\text{m}$ 의 애노드를 제조하였다.

94:6 VdF:HFP 코폴리머(Solvay 20615) 4.5g을 N-메틸피롤리돈 75g과 혼합하였다. 여기에 아세틸렌 블랙(Chevron사) 2g과  $\text{LiCoO}_2$  (Seimi사) 93.5g를 부가하고 나서 이를 충분히 혼합하여 캐소드 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 캐소드 활물질 슬러리를 다이 코터를 이용하여 알루미늄 익스팬디드 메탈위에 단면 코팅하고 건조한 다음, 압착하여 두께 150 $\mu\text{m}$ 의 애노드를 제조하였다.

94:6 VdF:HFP 코폴리머(Solvay 20615) 4.5g와 실리카(Aldrich사) 1.5g와 디에틸카보네이트(Mitsubishi Chem. Co.) 22.6g와 아세톤(Aldrich사) 71.4g을 혼합하여 세퍼레이타 형성용 조성물을 준비하였다.

상기 세퍼레이타 형성용 조성물을 PET 필름 상부에 코팅한 다음, 상온에서 약 40분간 방치하거나 또는 공기를 불어 넣어 건조하여 세퍼레이타 필름을 만들었다. 이어서, PET 필름으로부터 세퍼레이타 필름을 떼어낸 다음, 이를 애노드의 양 면에 프리라미네이션을 실시하였다. 이어서, 세퍼레이타가 프리라미네이션된 애노드의 양 면에 캐소드를 놓고 라미네이션을 실시하여 전지 구조체를 형성하였다.

상기 결과물을 40°C, 약  $10^{-2}$  torr의 진공에서 약 하루동안 진공건조하여 셀을 얻었다.

그 후, 얻어진 셀을 열에 의하여 실링될 수 있는 플라스틱 백에 넣고 아르곤 가스 분위기하에서 상기 결과물에 전해액(Merck사, 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC:DEC=1:1:1)을 주입한 후 실링함으로써 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다.

#### 실시예 2

세퍼레이타 형성용 조성물 제조시, 디에틸 카보네이트 22.6g대신 디에틸카보네이트(Mitsubishi Chem. Co.) 15.0g, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트(Pacific Pac International Inc.) 7.6g를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다.

### 실시예 3

세퍼레이타 형성용 조성물 제조시, 디에틸 카보네이트 22.6g 대신 디에틸 카보네이트 7.6g, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 15.0g를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다..

### 실시예 4

세퍼레이타 형성용 조성물 제조시, 디에틸 카보네이트 22.6g 대신 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트 22.6g를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다.

### 비교예 1

세퍼레이타 형성용 조성물 제조시, 디에틸 카보네이트 22.6g 대신 디에틸 카보네이트 15.0g과 사이클로헥산은 7.6g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다.

### 비교예 2

세퍼레이타 형성용 조성물 제조시, 디에틸렌카보네이트 22.6g 대신 디에틸 카보네이트 15.0g과 N-메틸피롤리돈 7.6g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.

### 비교예 3

88:22 VdF:HFP 코폴리머(Kynar 2801)(Elf-atochem사) 2.0g을 아세톤 12g과 디부틸프탈레이트 3.12g을 혼합하였다. 여기에 아세틸렌 블랙(Chevron사) 0.37g과 MCMB 25-28(Osaka사) 7.0g를 부가하고 나서 이를 충분히 혼합하여 애노드 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 애노드 활물질 슬러리를 다이 코터를 이용하여 구리 박막위에 양면 코팅하고 건조한 다음, 압착하여 두께 190 $\mu$ m의 애노드를 제조하였다.

88:22 VdF:HFP 코폴리머(Kynar 2801)(Elf-atochem사) 2.8g을 아세톤 20g과 디부틸 프탈레이트 43g을 혼합하였다. 여기에 아세틸렌 블랙(Chevron사) 1.125g과 LiCoO<sub>2</sub> (Seimi사) 10.5g를 부가하고 나서 이를 충분히 혼합하여 캐소드 활물질 슬러리를 제조하였다.

상기 캐소드 활물질 슬러리를 다이 코터를 이용하여 알루미늄 익스팬디드 메탈위에 양면 코팅하고 건조한 다음, 압착하여 두께 150 $\mu$ m의 캐소드를 제조하였다.

88:12 VdF:HFP 코폴리머(Kynar 2801)(Elf-atochem사) 2.0g과 실리카(Aldrich사) 1.5g와 디부틸프탈레이트 2.0g과 아세톤(Aldrich사) 10g을 혼합하여 세퍼레이타 형성용 조성물을 준비하였다.

상기 세퍼레이타 형성용 조성물을 PET 필름 상부에 코팅한 다음, 상온에서 약 40분간 방치하여 건조하여 세퍼레이타 필름을 만들었다. 이어서, PET 필름으로부터 세퍼레이타 필름을 떼어낸 다음, 이를 애노드의 양 면에 프리라미네이션을 실시하였다. 이어서, 세퍼레이타가 프리라미네이션된 애노드의 양 면에 캐소드를 놓고 라미네이션을 실시하여 전지 구조체를 형성하였다.

상기 전지 구조체를 메탄올에 함침하여 디부틸프탈레이트를 추출, 제거하여 셀을 제조하였다.

그 후, 얻어진 셀을 열에 의하여 실링될 수 있는 플라스틱 백에 넣고 아르곤 가스 분위기하에서 상기 결과물에 전해액(Merck사, 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC:DEC=1:1:1)을 주입한 후 실링함으로써 리튬 이온 폴리머 2차 전지를 제조하였다.

상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따른 리튬 이온 폴리머 2차 전지에 있어서, 고율 특성을 조사하여 도 1에 나타내었다. 여기에서 전지의 고율 특성의 측정방법은 다음과 같다.

먼저, 리튬 이온 폴리머 2차전지를 1C로 충전한 다음, 0.2C로 방전하여 0.2C에서의 방전용량을 얻고 다시 1C로 충전한 후 1C로 방전하여 1C에서의 방전용량을 얻는다. 0.2C 방전용량에 대한 1C 방전용량의 퍼센트 수치로 계산한다.

도 1을 참조하면, 실시예 1-4에 따른 리튬 2차 전지는 비교예 1의 경우에 비하여 고율 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이는 다음과 같이 설명가능하다. 즉, 비교예 1의 경우는 용매로서 사이클로헥산은을 사용하는데, 이러한 용매는 세퍼레이타의 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머에 대한 용해도(퍼센트 스웰링값)가 본 발명에서 사용한 가소제의 경우에 비하여 크다. 따라서, 진공건조시 사이클로헥산은이 제거된다고 하더라도 이미 형성된 기공이 줄어드는 문제점이 있다. 이러한 현상은 기공도를 직접 비교함으로써 확인가능하며, 이밖에도 실시예 3-4에 따른 세퍼레이타의 전자주사현미경 사진과 비교예 1-2에 따른 세퍼레이타의 전자주사현미경 사진을 비교하면 알 수 있다.

즉, 도 2a-b에 비하여 도 2c-d의 세퍼레이타는 그 안에 기공이 불균일하게 형성되어 있고 기공도가 작다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

상기 실시예 3-4 및 비교예 2-3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차 전지에 있어서, 방전전류속도에 따른 정규방전용량 변화를 조사하여 도 3에 나타내었다.

도 3을 참조하면, 실시예 3-4의 리튬 이온 폴리머 2차 전지가 비교예 2-3의 경우에 비하여 고율 조건에서의 방전용량 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

한편, 상기 실시예 3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차 전지에 있어서, 저온(-10 $^{\circ}$ C, -20 $^{\circ}$ C) 및 상온(23 $^{\circ}$ C)에서의 전지 용량에 따른 전압 변화를 조사하여 도 4에 나타내었다.

도 4를 참조하면, 실시예 3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차 전지는 상온에서 뿐만 아니라 -10 $^{\circ}$ C, -20 $^{\circ}$ C에서의 용량에 따른 전압 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

상기 실시예 3-4 및 비교예 3에 따른 리튬 이온 폴리머 2차 전지의 수명 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 5와 같다.

도 5를 참조하면, 실시예 3-4의 리튬 이온 폴리머 2차 전지는 비교예 3의 경우와 비교하여 사이클이 반복될 수록 용량이 저하되는 정도가 감소되었다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따르면, 유기용매를 이용한 가소제 추출, 제거공정이 불필요하게 되므로 전지 제조공정이 단순화된다. 그 결과, 제조비용 및 시간이 절감된다. 또한, 전극 및 세퍼레이타내에 균일한 기공이 형성되고 기공도 특성이 우수할 뿐만 아니라 세퍼레이타와 전극간의 접촉력이 우수하여 고율 특성, 수명 특성, 저온 특성 등이 우수하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

전극 활물질, 가소제, 결합제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물에 있어서,

상기 결합제가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 도전제가 더 부가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물.

##### 청구항 3.

고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 세퍼레이타 형성용 조성물에 있어서,

상기 고분자 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 용매가 아세톤인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 세퍼레이타 형성용 조성물.

##### 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비고리 카보네이트계 물질이 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 프로필렌 글리콜 유도체가 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 및 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 전극 활물질 형성용 조성물 및 세퍼레이타 형성용 조성물.

##### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 가소제의 발화점이 60℃ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 세퍼레이타 형성용 조성물.

##### 청구항 6.

(a) 전극 활물질, 결합제 및 용매를 포함하는 전극 활물질 형성용 조성물을 이용하여 전극 집전체상에 코팅하여 캐소드와 애노드를 각각 형성하는 단계;

(b) 고분자 수지, 가소제, 충전제 및 용매를 포함하는 세퍼레이타 형성용 조성물을 이용하여 상기 애노드의 양 면에 세퍼레이타를 형성하는 단계;

(c) 상기 세퍼레이타상에, 상기 캐소드를 배치하여 밀착시켜 전지 구조체를 형성하는 단계;

(d) 상기 전지 구조체를 일체화시킨 다음, 진공, 20 내지 60℃의 조건하에서 건조하는 단계; 및

(e) 상기 결과물에 전해액을 함습시키는 단계를 포함하며,

상기 세퍼레이타 형성용 조성물의 고분자 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물이고,

상기 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

##### 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 (d) 단계의 진공건조가 760 내지  $10^{-3}$  torr 이하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

##### 청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 비고리 카보네이트계 물질이 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸 메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 프로필렌 글리콜 유도체가 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

#### 청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 세퍼레이타 형성용 조성물에서 가소제의 발화점이 60℃ 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법

#### 청구항 10.

제6항에 있어서, 상기 세퍼레이타가, 세퍼레이타 형성용 조성물을 애노드상에 직접 코팅 및 건조하거나 또는 세퍼레이타 형성용 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 것임을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

#### 청구항 11.

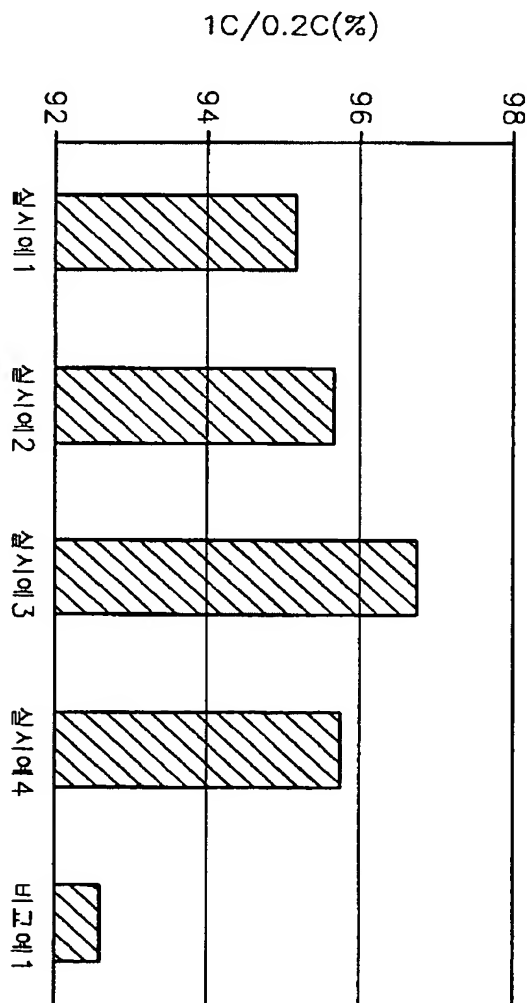
제6항에 있어서, 상기 전극 활물질 형성용 조성물이 도전제 및/또는 가소제를 더 추가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

#### 청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 전극 활물질 형성용 조성물에서 가소제가 비점이 70 내지 160℃인 비고리 카보네이트계 물질 및 프로필렌 글리콜 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 결합제가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌의 함량이 0을 초과하고 8중량% 미만인 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 2차전지의 제조방법.

도면

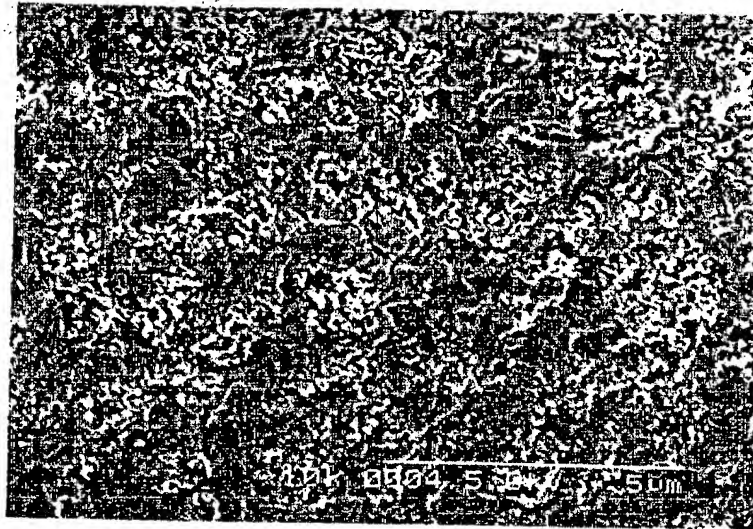
도면 1



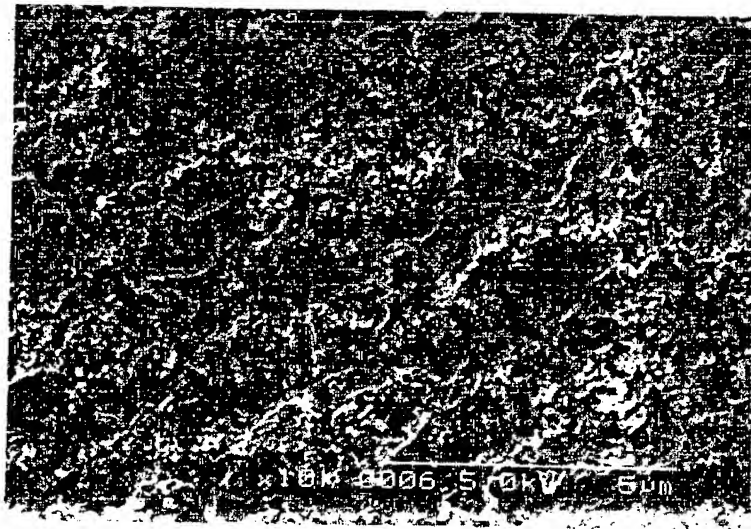


도면 2a

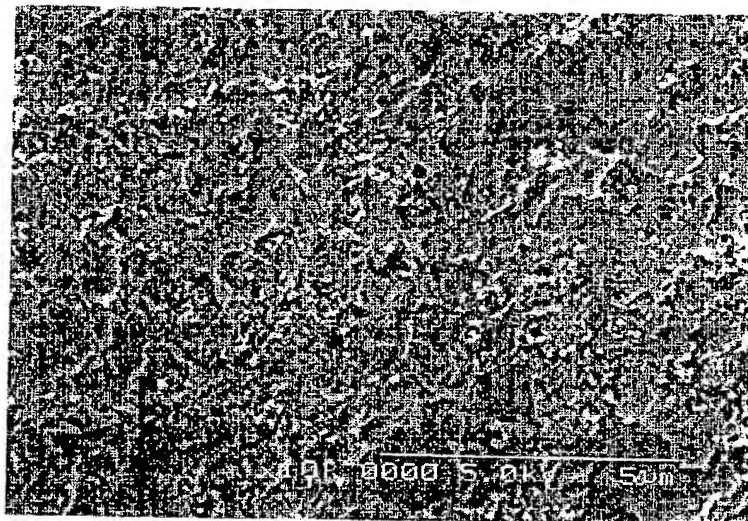
BEST AVAILABLE COPY



도면 2b



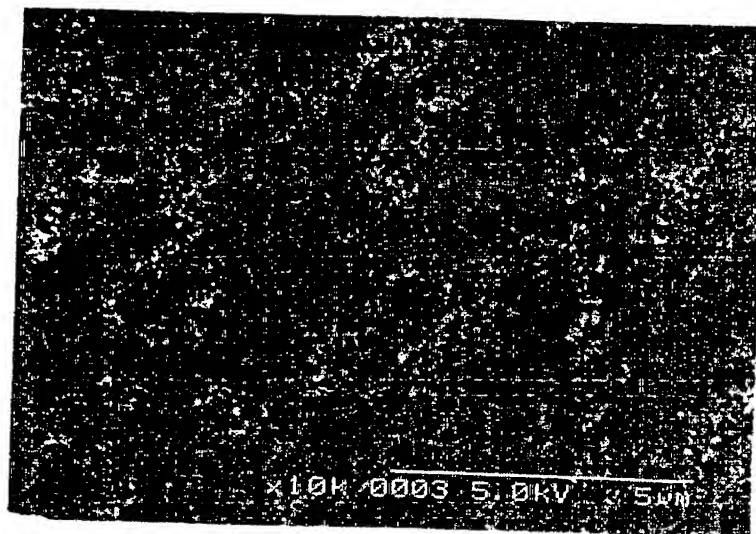
도면 2c



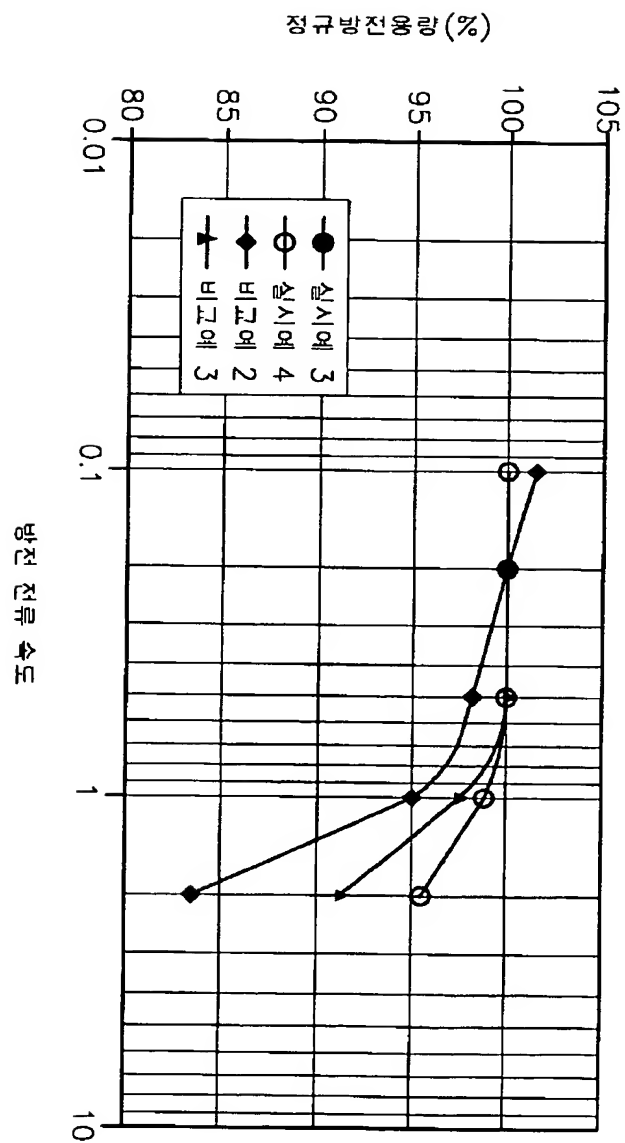


도면 2d

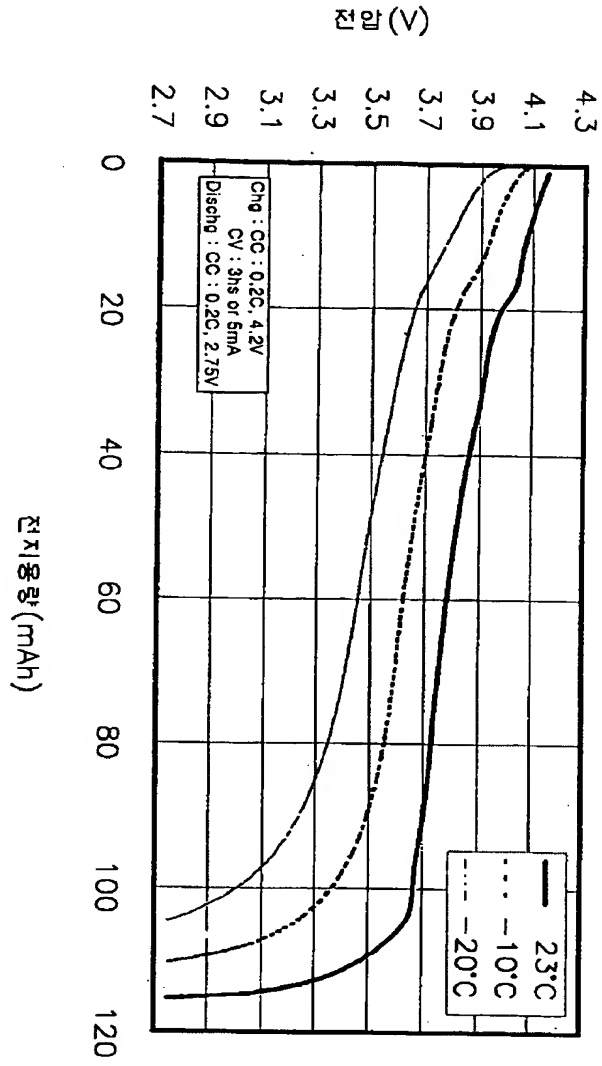
2d AVAILABLE COPY



도면 3



도면 4



도면 5

